

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 31 368.7

Anmeldetag: 11. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: Studiengesellschaft Kohle mbH, Mülheim an der Ruhr/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Imidazoliumsalzen

IPC: C 07 D 498/12

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Faust

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY



Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Imidazoliumsalzen durch Umsetzung von Bisiminen oder entsprechender Heterozyklen mit einer Kombination von Alkylierungsmittel und einem Metallsalz als Promoter der Reaktion. Dieses Verfahren erlaubt die Darstellung einer Vielzahl von Imidazoliumsalzen unter milden Reaktionsbedingungen und in guten Ausbeuten. Die dabei aus Heterozyklen hergestellten Imidazoliumsalze stellen neuartige Verbindungen dar.

Verfahren zur Herstellung von Imidazoliumsalzen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Imidazoliumsalzen durch Umsetzung von Bisiminen oder entsprechender Heterozyklen mit einer Kombination von Alkylierungsmittel und einem Metallsalz als Promoter der Reaktion. Dieses Verfahren erlaubt die Darstellung einer Vielzahl von Imidazoliumsalzen unter milden Reaktionsbedingungen und in guten Ausbeuten. Durch dieses Syntheseverfahren können neuartige Imidazoliumsalze der allgemeinen Formeln II, IV und XI (insbesondere chirale enantiomerenreine sowie hochsubstituierte Imidazoliumsalze) hergestellt sowie bereits bekannte Imidazoliumsalze der allgemeinen Formel VI in verbesserter Ausbeute hergestellt werden. Die Imidazoliumsalze können durch Deprotonierung in N-heterozyklische Carbene und deren Übergangsmetallkomplexe überführt werden. Diese Komplexe besitzen eine hohe thermische und chemische Stabilität, sowie sehr gute Katalysatoreigenschaften in der Homogenkatalyse verschiedener Reaktionen.

Die Anwendung von N-heterozyklischen Carbenen auf Grundlage des Imidazolgrundgerüsts als Liganden in der homogenen Übergangsmetallkatalyse hat sich zu einem bedeutenden Forschungsgebiet entwickelt. Besonders Verfahren zur C-C-, C-O- und C-N-Bindungsknüpfung sowie Anwendungen in der Olefinmetathese haben große Bedeutung erlangt. Zu nennen sind insbesondere erfolgreiche Anwendungen in Heck-, Suzuki-, Sonogashira-, Kumada- und Stille-Kupplungen, Arylaminierungen, α -Arylierung von Amiden, Hydrosilylierung, Hydrierung, 1,4-Addition, Hydroformylierung, Cyclopropanierung von Olefinen, Arylierung und Alkenylierung von Aldehyden, Reduktion von Halogenarenen, Radikalische Atomtransfer-Polymerisation, Olefinmetathese, Ethylen/Kohlenmonoxid-Copolymerisation, C-H-Aktivierung und Telomerisation von 1,3-Dienen mit Alkoholen. (W. A. Herrmann, Angew. Chem. (2002) 114, 1342; R. Jackstell, M. G. Andreu, A. Frisch, K. Selvakumar, A. Zapf, H. Klein, A. Spannenberg, D.

Röttger, O. Briel, R. Karch, M. Beller, Angew. Chem. (2002) 114, 1028 und angegebene Referenzen.) So wurden z. B. Kobalt- und Rhodium-Komplexe mit heterozyklischen Mono- oder Dicarben-Liganden als Katalysatoren für die industriell wichtige Hydroformylierung beschrieben. (W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, DE 4447067.3, 1994) Industrielles Interesse erregt weiterhin die radikalische Atomtransfer-Polymerisation, wobei ein Eisen(II)-Carben-Komplex die derzeit höchsten in Lösungsmitteln beobachteten Polymerisationsgeschwindigkeiten bei gleichzeitig geringer Polydispersität zeigt. (J. Louie, R. H. Grubbs, Chem. Commun. (2000), 1479.) Besonders bedeutend sind zudem die zahlreichen Anwendungen von Ruthenium-Komplexen N-heterozyklischer Carbene in der Olefinmetathese, wobei die Vorteile von N-heterozyklischen Carbenliganden gegenüber Phosphanliganden klar gezeigt wurden. (Übersicht: T. M. Trnka, R. H. Grubbs, Acc. Chem. Res. (2001) 34, 18 und A. Fürstner, Angew. Chem. (2000) 112, 3140. Siehe auch: W. A. Herrmann, W. C. Schattenmann, T. Weskamp, DE 1981527.5, 1998)

Der Gesamtumsatz enantiomerenreiner Pharmaka wuchs im Jahr 2000 erstmals auf über 100 Milliarden Dollar an, so dass ein grosser Bedarf an enantiomerenreinen Substanzen besteht. (S. C. Stinson, Chem. Eng. News (2001), 1. Oktober, 40.) Übergangsmetall-Komplexe chiraler, enantiomerenreiner N-heterozyklischer Carbene sind viel versprechende Katalysatoren in der asymmetrischen Katalyse. (Comprehensive Asymmetric Catalysis; Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto; Springer: Berlin, 1999.) Erste sehr erfolgreiche Anwendungen derartiger chiraler Komplexe in der Hydrierung von dreifach substituierten Alkenen (M. T. Powell, D.-R. Hou, M. C. Perry, X. Cui, K. Burgess, J. Am. Chem. Soc. (2001) 123, 8878.) sowie der Olefinmetathese (J. J. Van Veldhuizen, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, A. H. Hoveyda, J. Am. Chem. Soc. (2002) 124, 4954; T. J. Seiders, D. W. Ward, R. H. Grubbs, Org. Lett. (2001) 3, 3225.) bestätigen dieses Potential. Zur Zeit existieren nur relativ wenige chirale Imidazolium-

salze. (Siehe z. B.: C. Bolm, M. Kesselgruber, G. Raabe, *Organometallics* (2002) 21, 707; J. J. Van Veldhuizen, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* (2002) 124, 4954; T. J. Seiders, D. W. Ward, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* (2001) 3, 3225; M. T. Powell, D.-R. Hou, M. C. Perry, X. Cui, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* (2001) 123, 8878; S. Lee, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* (2001) 66, 3402; D. S. Clyne, J. Jin, E. Genest, J. C. Gallucci, T. V. RajanBabu, *Org. Lett.* (2000) 2, 1125; D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* (2000) 100, 39 und darin angegebene Referenzen.). Die Synthese neuer, chiraler Imidazoliumsalze, insbesondere Imidazoliumsalze mit einem Stereozentrum in unmittelbarer Nachbarschaft, und die Anwendung ihrer Übergangsmetallkomplexe in der asymmetrischen Katalyse ist daher von großer Bedeutung.

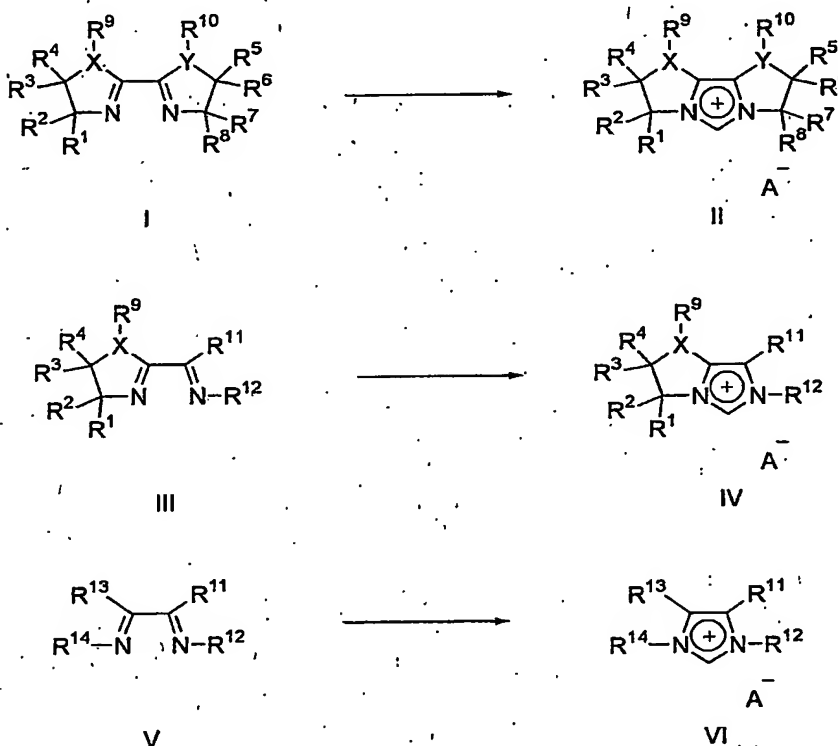
Die Deprotonierung von Imidazoliumsalzen zur Herstellung der entsprechenden N-heterozyklischen Carbene und ihrer Übergangsmetall-Komplexe hat dabei als Methode der Wahl breite Anwendung gefunden. Generell einsetzbare Synthesemethoden für Imidazoliumsalze sind daher von großem Interesse. Es existieren bereits zahlreiche Synthesemethoden für Imidazoliumsalze. (Übersicht: W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* (2002) 114, 1342; A. J. Arduengo, III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, *Tetrahedron* (1999) 55, 14523; A. J. Arduengo, III, *Acc. Chem. Res.* (1999) 32, 913.) Ausgehend von Glyoxal, primären Aminen und Formaldehyd können Imidazoliumsalze unter sauren Reaktionsbedingungen gebildet werden. (W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* (1996) 108, 2980; A. J. Arduengo, III, *Preparation of 1,3-Disubstituted Imidazolium Salts*, U. S. Patent No. 5182405, 1993.) Aus Glyoxal erhaltene, isolierte Bisimine können ebenfalls mit Säure und Formaldehyd bzw. mit Chlormethylethylether zu Imidazoliumsalzen umgesetzt werden. (A. J. Arduengo, III, *Preparation of 1,3-Disubstituted Imidazolium Salts*, U. S. Patent No. 5077414, 1991; A. J. Arduengo, III, R. Krafczyk, R. Schmutzler,

Tetrahedron (1999) 55, 14523.) Unsymmetrische 1,3-disubstituierte Imidazoliumsalze können durch Alkylierung von monosubstituierten Imidazolen erhalten werden. (W. A. Hermann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, Chem. Eur. J. (1996), 2, 1627; M. G. Gardiner, W. A. Hermann, C.-P. Reisinger, J. Schwarz, M. Spiegler, J. Organomet. Chem. (1999) 572, 239.) Die hierzu benötigten monosubstituierten Imidazole können dabei in Analogie zur oben erwähnten Synthese aus Glyoxal, Formaldehyd und einem Gemisch eines primären Amins mit Ammoniumchlorid erhalten werden. Gesättigte Imidazoliumsalze können aus substituierten 1,2-Bisaminen unter Umsetzung mit Formaldehyd oder Trialkylorthoformiat erhalten werden. (H.-W. Wanzlick, W. Löchel, Chem. Ber. (1953) 86, 1463; L. Jaenicke, E. Brocke, Liebigs Ann. Chem. (1959) 624, 120; T. Nishiyama, Y. Nanno, F. Yamada, J. Heterocycl. Chem. (1988) 25, 1773; A. J. Arduengo, III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, Tetrahedron (1999) 55, 14523.)

Diese Synthesemethoden sind aufgrund ihrer Reaktionsbedingungen (zumeist im sauren Milieu, in Anwesenheit von Nucleophilen und bei relativ hoher Temperatur) in ihrer Anwendungsbreite limitiert. Die Vielfalt der als Ausgangsmaterial in Betracht kommenden Stoffklassen ist daher eingeschränkt, so dass zahlreiche Substitutionsmuster mit den bekannten Methoden nicht erhalten werden können. Insbesondere viele chirale Imidazoliumsalze und Imidazoliumsalze mit säureempfindlichen Substituenten konnten bisher nicht dargestellt werden. Unter anderem sind in der Literatur keine Beispiele für Imidazoliumsalze der allgemeinen Formeln II und IV beschrieben. Weiterhin liefern die oben beschriebenen Syntheseverfahren häufig nur moderate Ausbeuten nach häufig langen Reaktionszeiten.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass unter Verwendung einer Kombination aus Alkylierungsmittel und einem Metallsalz als Promoter der Reaktion unter milden Bedingungen die erstmalige Herstellung der nach-

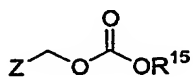
folgend gezeigten Imidazoliumsalze der allgemeinen Formeln II, IV und VI möglich, sowie die Herstellung der Imidazoliumsalze der allgemeinen Formel VI in verbesserter Ausbeute möglich ist. Die Erfindung betrifft somit (1) ein Verfahren zur Herstellung von Imidazoliumsalzen der allgemeinen Formeln II, IV und VI umfassend die Umsetzung der entsprechenden Substrate I, III und V,



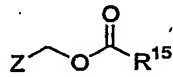
worin

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ gleich oder verschieden sind und gesättigte oder ungesättigte, geradkettige, verzweigte oder zyklische, unsubstituierte oder substituierte C₁₋₁₀-Alkyl-, C₂₋₅-Älkenyl-, C₂₋₅-Alkynyl-, C₇₋₁₉-Aralkyl- oder C₆₋₁₄-Arylreste bedeuten, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ und R¹³ auch für Wasserstoff stehen können oder gemeinsam anellierte, substituierte oder unsubstituierte Reste mit 3-7 Kohlenstoffatomen bilden, R¹¹ und R¹³ auch ein -OR⁵, -SR⁵

oder $-NR^5R^6$ Rest sein kann, wobei R^5 und R^6 die vorstehend angegebene Bedeutung hat, einer der Reste R^1 , R^2 , R^7 , R^8 , R^{12} und R^{14} auch ein Linker L zu einer weiteren Imidazoliumsalz der Formel II, IV oder VI sein kann, X für Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder Kohlenstoff steht, wobei R^9 entfällt, wenn X Sauerstoff oder Schwefel bedeutet, Y für Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder Kohlenstoff steht, wobei R^{10} entfällt, wenn Y Sauerstoff oder Schwefel bedeutet, und A für ein ein- oder mehrwertiges, organisches oder anorganisches Anion oder ein Metallkomplex-Ion steht, mit einer Kombination aus einem Alkylierungsmittel der allgemeinen Formel VII, VIII oder IX



VII



VIII



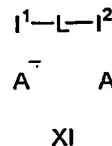
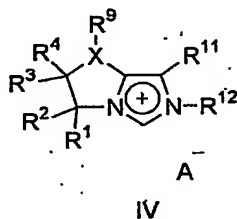
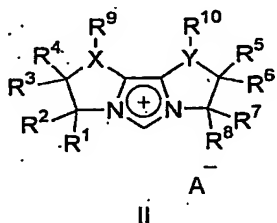
IX

worin Z für eine Abgangsgruppe steht und R^{15} dieselbe Bedeutung wie R^3 hat, und einem Metallsalz der allgemeinen Formel

MA,

worin M für ein ein- oder mehrwertiges Metallkation, eine Tetraorganoammoniumverbindung oder einen Triorganosilylrest steht, und A die vorstehend für A^- angegebene Bedeutung hat, als Promoter der Reaktion; und

(2) Verbindungen der allgemeinen Formeln II, IV und XI,



worin

I^1 und I^2 gleiche oder verschiedene Imidazoliumsalze der Formeln II, IV und VI sind, die an der Position der Reste R^1 , R^2 , R^7 , R^8 , R^{12} oder R^{14} mit L verknüpft sind, mit der Massgabe dass nicht I^1 und I^2 beide ein Imidazoliumsalz der Formeln VI sind,

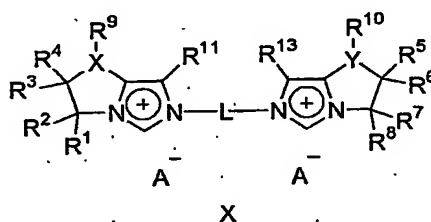
das Imidazoliumsalz der Formel VI, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , X, Y, L und A⁻ die in (1) angegebene Bedeutung haben.

In den vorstehend definierten Verbindungen ist es bevorzugt, dass R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} gleich oder verschieden sind und gesättigte oder ungesättigte, geradkettige, verzweigte oder zyklische, unsubstituierte oder substituierte C_{1-6} -Alkyl-, C_{2-4} -Alkenyl-, C_{2-4} -Alkynyl-, C_{7-10} -Aralkyl- oder Phenylreste bedeuten.

Die in (1) und (2) genannten Reste R^1 bis R^{15} bzw. die vorstehend genannten bevorzugten Reste R^1 bis R^{15} können durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Amin-, Nitro-, Nitril-, Isonitril-, Ether-, Alkohol-, Aldehyd-, oder Ketongruppen, Carbonsäurederivate, insbesondere Ester oder Amide, halogenierte, insbesondere fluorierte oder perfluorierte Kohlenwasserstoff-Reste, Kohlenhydrat-, Phosphan-, Phosphanoxid-, Phosphansulfid-, Phosphol-Reste, Phosphitderivate, aliphatische oder aromatische Sulfonsäurederivate, deren Salze, Ester oder Amide, Silylfunktionen, Borylgruppen oder heterozyklische Substituenten substituiert sein. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist einer der Reste R^1 , R^2 , R^7 , R^8 , R^{12} und R^{14} durch ein Azoliumsalz oder einen Pyridinring substituiert ist.

In einer weiteren Ausführungsform stellt einer der Reste R^1 , R^2 , R^7 , R^8 , R^{12} und R^{14} ein Linker L zu einem weiteren Imidazoliumsalz der Formel II, IV oder VI dar. L kann insbesondere ein C_{1-4} -Alkylene (wie z.B. ein Methylene-, Ethylene-, Propylene oder Butylene), ein C_{5-12} -Cycloalkylene (wie z.B. ein 1,2- oder 1,4-Cyclohexylene), ein C_{6-12} Arylene (wie z.B.

ein 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylenrest) oder ein C₆₋₁₂ Heteroarylenrest (wie z.B. ein 2,3-, 2,4- oder 2,6-Pyridinylenrest) sein. Die vorstehend genannten Reste können gegebenenfalls substituiert sein (z.B. mit C₁₋₄-Alkylresten, C₁₋₄-Alkoxyresten, Halogenatomen Hydroxygruppen usw.) oder durch ein Heteroatom (z.B. O oder NH) oder einen zyklischen Rest (z.B. einen Phenyl- oder Cyclohexylrest) unterbrochen sein. Besonders bevorzugt ist dabei ein Imidazoliumsalz, das die allgemeine Formel X



aufweist, worin die Variablen die vorstehend angegebene Bedeutung haben.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass das ein- oder mehrwertige organische Anion A⁻ in den allgemeinen Formeln II, IV, VI und XI ein Sulfat-, Halogenid-, Pseudohalogenid-, Borat-, Phosphat- oder Metallkomplex-Ion oder ein gegebenenfalls halogeniertes Sulfonat-, Carboxylat- oder Acetylacetonat-Ion ist und insbesondere A⁻ für ein Triflat-, Mesylat-, Tosylat-, Nonaflat-, Tresylat-, Benzolsulfonat-, Brosylat-, Nosylat-, Fluorsulfonat-, Tetraphenylborat-, Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-borat(BARF)-, Tetrafluoroborat-, Hexafluorophosphat-, Hexafluoro-antimonat-, Acetat-, Trifluoracetat-, Perchlorat-, Tetracarbonylcobaltat- oder Hexafluoroferat(III)-Ion steht. Aus den genannten Anionen A⁻ besonders bevorzugtes Anion ist das Triflat-Ion.

Das Verfahren (1) umfasst die Verwendung eines Alkylierungsmittels der vorstehend definierten allgemeinen Formel VII, VIII oder IX. Die Abgangsgruppe Z in diesem Alkylierungsmittel steht dabei vorzugsweise für ein Halogenid, Pseudohalogenid oder (ggf. halogeniertes) Carboxylat, beson-

ders bevorzugt für ein Halogenid, noch weiter bevorzugt für Chlorid. Bevorzugte Alkylierungsmittel sind solche, in denen R^{15} einen unsubstituierten oder substituierten Phenyl-, Benzyl- oder C_{1-4} -Alkylrest darstellt, der jeweils einen oder mehrere Substituenten, insbesondere Ether-, Ester- oder Silylsubstituenten enthalten kann. Besonders bevorzugt sind Chlormethylpivalat, Chlormethylbutyrat, Chlormethylethylether, (2-Methoxyethoxy)-methylchlorid und (2-Chlormethoxyethyl)-trimethylsilan.

Bevorzugte Metallsalze der allgemeinen Formel MA, die in dem Verfahren (1) eingesetzt werden können sind solche, in denen das ein- oder mehrwertige Metallkation M ein Silber(I)-, Alkali- und Erdalkalimetalle-, Lanthanid-, Blei(II)-, Quecksilber(II)-, Cadmium(II)-, Thallium(I)-, Kupfer(II), Zink(II)- oder Aluminium(III)-Ion ist, sowie solche, in denen die Tetraorganammoniumverbindung eine Tetraalkylammoniumverbindung ist und schließlich solche, in der der Triorganosilylrest ein Trialkylsilylrest ist. Besonders bevorzugte Metallsalze sind solche, in denen M für Silber(I) steht und A für ein Sulfonat-, Sulfat-, Halogenid-, Pseudohalogenid-, Oxid, Borat-, Phosphat-, Carboxylat-, Acetylacetonat- oder Metallkomplex-Ion, bevorzugt für ein Trifluormethansulfonat(Triflat)-, Methansulfonat(Mesylat), p-Toluolsulfonat (Tosylat)-, Nonafluorbutansulfonat(Nonaflat)-, 2,2,2-Trifluorethansulfonat (Tresylat)-, Benzolsulfonat-, p-Brombenzolsulfonat (Brosylat)-, p-Nitrobenzolsulfonat(Nosylat)-, Fluorsulfonat-, Tetraphenylborat-, Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat(BARF)-, Tetrafluoroborat-, Hexafluorophosphat-, Hexafluoroantimonat-, Acetat-, Trifluoracetat, Perchlorat-, Tetracarbonylcobaltat- oder Hexafluoroferrat(III)-Ion, und besonders bevorzugt für ein Triflat-Ion steht.

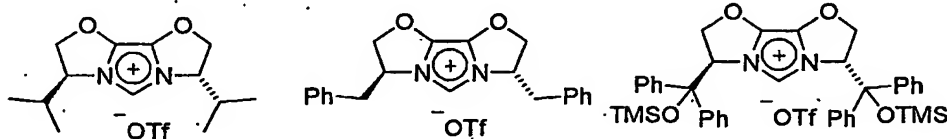
Hierbei werden Alkylierungsmittel und Metallsalz in mindestens stöchiometrischer Menge, bevorzugt in einem 5 bis 100%igem Überschuß eingesetzt, wobei das Verhältnis von Alkylierungsmittel zu Metallsalz in einem

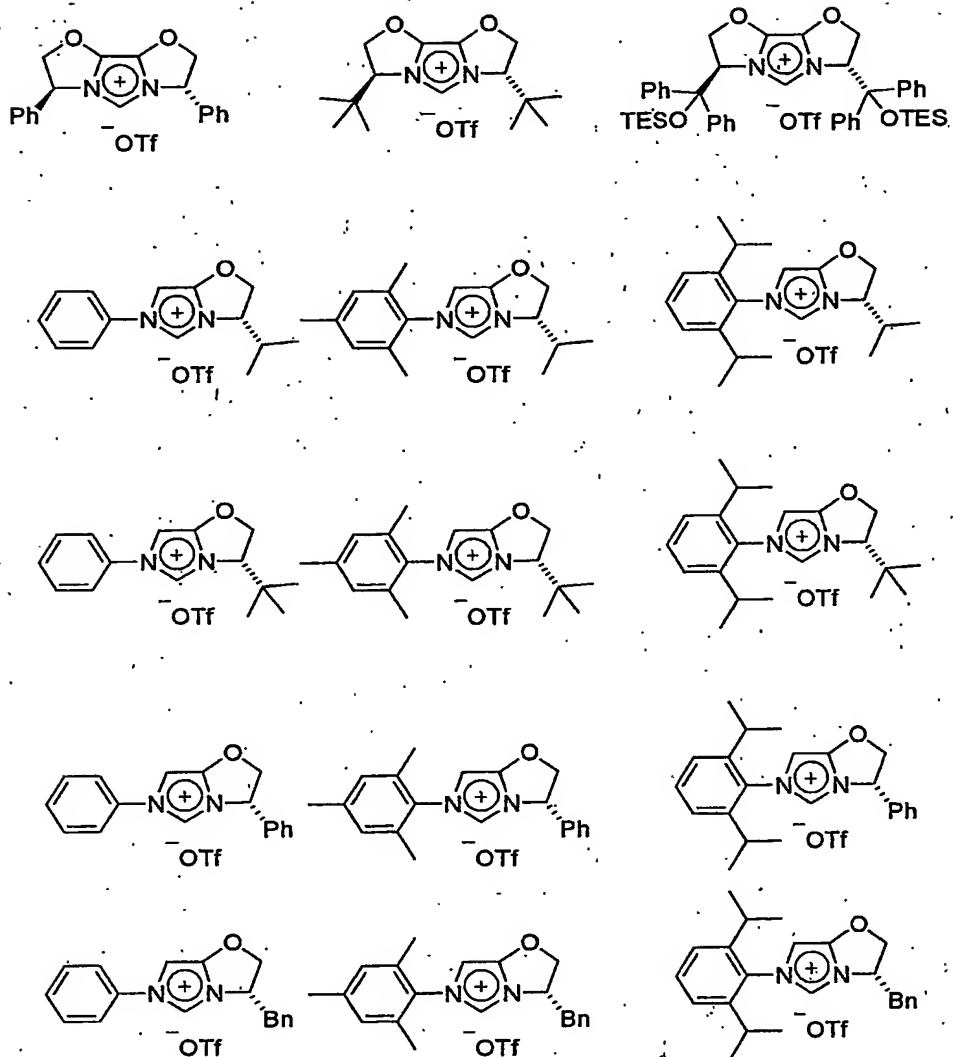
weiten Bereich variiert werden kann, bevorzugt 2:1 bis 1:2, besonders bevorzugt 1.2:1 bis 1:1.2 beträgt.

Die Synthese der Imidazoliumsalze der allgemeinen Formeln II, IV und VI erfolgt unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß, bevorzugt unter Luft-, Licht- und Feuchtigkeitsausschluß durch Zugabe des Alkylierungsmittels zu einer Lösung des entsprechenden Ausgangsmaterials, der allgemeinen Formel I, III oder V und des Metallsalzes in einem organischen Lösungsmittel, wie beispielsweise Aceton, Tetrahydrofuran, Diethylether, Methyl-tertbutylether, 1,2-Dimethoxyethan, 1,4-Dioxan, Petrolether, Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, 1-Methyl-2-pyrrolidon, 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidon, Acetonitril, Propionitril, Ethylacetat, Benzol, Toluol, Xylol, Benzin, Chloroform, 1,2-Dichlorethan und Methylenchlorid, bevorzugt Methylenchlorid. Nach einigen Stunden Rühren bei -78 bis 120°C , bevorzugt bei 0 bis 70°C , insbesondere bei 20 bis 50°C wird die Reaktionslösung auf herkömmliche Weise entsprechend der physikalischen Eigenschaften der Produkte gereinigt, z. B. durch Säulenchromatographie oder Kristallisation.

Die erfindungsgemäßen Imidazoliumsalze (2) der vorliegenden Erfindung sind insbesondere solche Verbindungen, in denen $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}, \text{R}^{13}, \text{R}^{14}, \text{X}, \text{Y}, \text{L}$ und A^- die vorstehend angegebene bevorzugte Bedeutung haben.

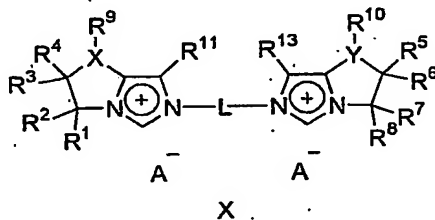
Besonders bevorzugt sind dabei Verbindungen mit den folgenden Strukturformeln:



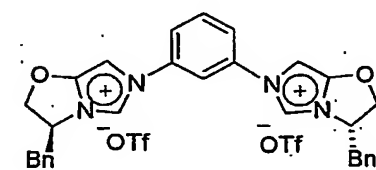
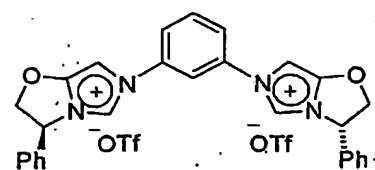
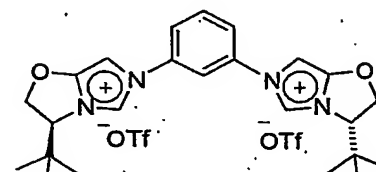
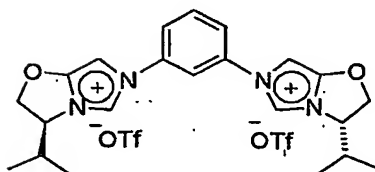
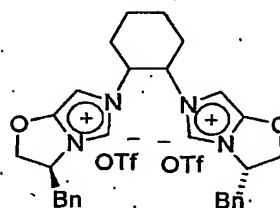
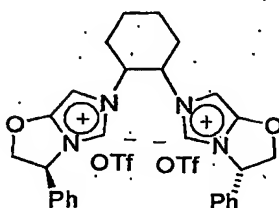
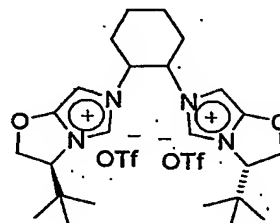
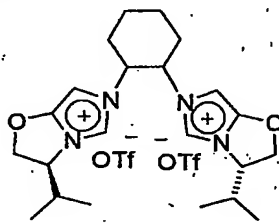
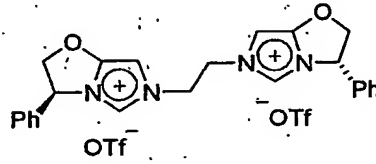
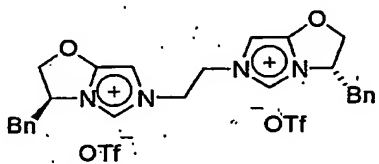
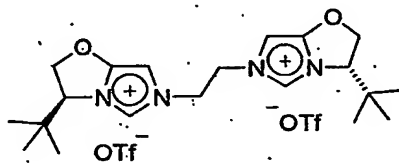
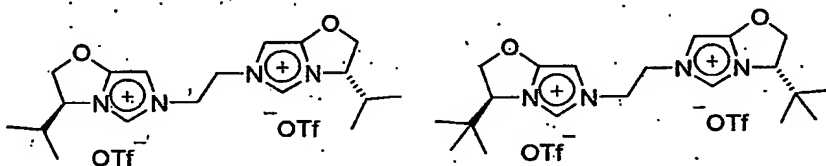


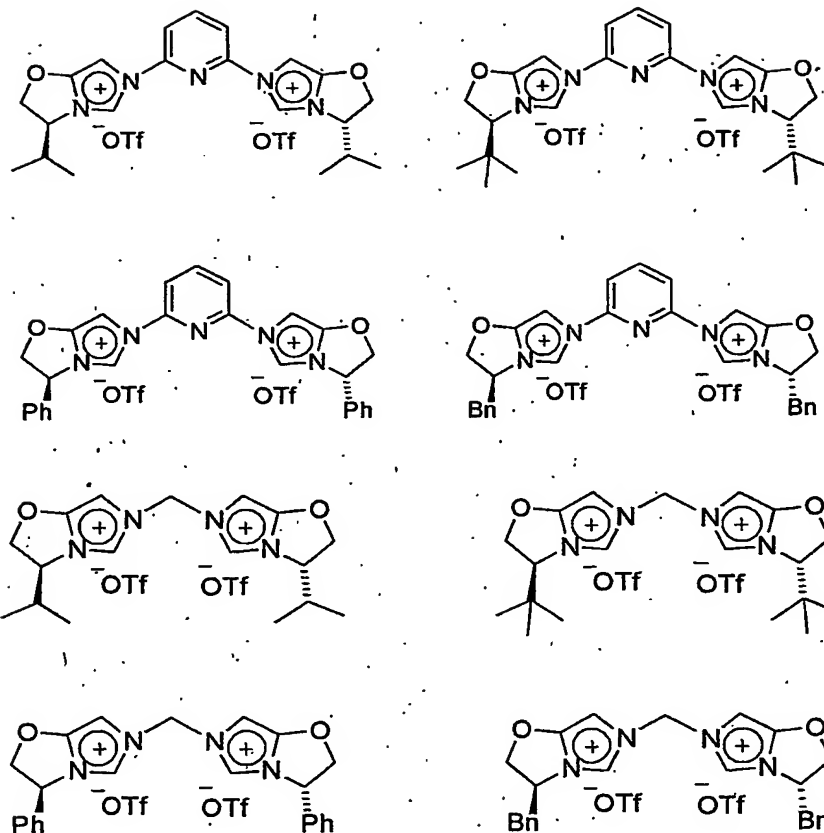
wobei OTf Trifluormethansulfonat (Triflat), Ph Phenyl, TMS Trimethylsilyl, TES Triethylsilyl und Bn Benzyl bedeuten.

Weiterhin bevorzugt sind die folgenden Verbindungen der Formel X



wobei alle Variablen die vorstehend angegebene Bedeutung haben. Hieraus sind besonders Verbindungen mit den folgenden Strukturformeln bevorzugt:





wobei OTf Trifluormethansulfonat (Triflat), Ph Phenyl, und Bn Benzyl bedeuten.

Die vorstehend spezifisch genannten Verbindungen können ebenfalls Tetrafluoroborat, Mesylat, Tosylat, Nonaflat oder Hexafluoroantimonat anstatt Triflat als Gegenanion aufweisen.

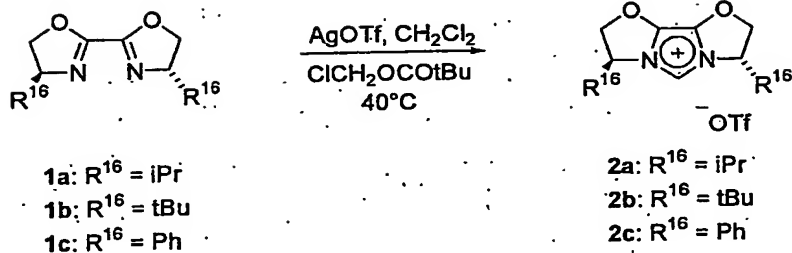
Das erfindungsgemäße Verfahren (1) ermöglicht die Darstellung einer Vielzahl bisher unbekannter, achiraler und chiraler Imidazoliumsalze in überraschend guter Ausbeute, hoher Reinheit und gegebenenfalls hoher optischer Reinheit. Dies ist zum einen auf die große konstitutionelle Vielfalt der Ausgangsmaterialien der allgemeinen Formeln I, III und V zurückzuführen und zum anderen auf die milden Alkylierungsbedingungen, welche überraschend durch die gemeinsame Verwendung von einem Alkylier-

rungsmittel und einem Metallsalz als Promoter möglich werden. Besonders bewährt hat sich das erfindungsgemäße Verfahren daher zur Herstellung von Imidazoliumsalzen aus säureempfindlichen Substraten und zur Herstellung von chiralen Imidazoliumsalzen. Des Weiteren kann das Verfahren sowohl zur Synthese von Milligramm- als auch Multigramm-Mengen von Imidazoliumsalzen dienen. Aufgrund der einfachen Reaktionsführung eignet sich das Verfahren auch für eine technische Anwendung.

Die nach diesem Verfahren herstellbaren Imidazoliumsalze der allgemeinen Formeln II, IV und VI können gemäß der Literatur deprotoniert und damit in N-heterozyklische Carbene bzw. deren Übergangsmetall-Komplexe überführt werden. (Übersicht: W. A. Herrmann, Angew. Chem. (2002) 114, 1342; A. J. Arduengo, III, Acc. Chem. Res. (1999) 32, 913.) Diese Übergangsmetall-Carben-Komplexe können als Katalysatoren in der Homogenkatalyse eingesetzt werden, wobei chirale, enantiomerenreine Imidazoliumsalze der allgemeinen Formeln II, IV und VI zu chiralen Übergangsmetall-Komplexen führen, die insbesondere in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt werden können. Insbesondere die neuartigen Imidazoliumsalze der allgemeinen Formeln II und IV, in denen der Imidazoliumkern mit einem (IV) oder zwei (II) Ringen überbrückt ist, sind hierbei viel versprechend. Durch geeignete Substitution dieser Brücken mit den Substituenten R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 können chirale, enantiomerenreine Imidazoliumsalze mit starrer Geometrie erhalten werden, deren Übergangsmetall-Carben-Komplexe in der asymmetrischen Katalyse Anwendung finden können.

Ausführungsbeispiele

Umsetzung von Bioxazolinen **1** in die entsprechenden Imidazolium Triflate **2** gemäß der nachfolgenden Gleichung.



Beispiel 1

Darstellung von Imidazolium Triflat 2a

In einem ausgeheizten und argonierten Schlenkgefäß wurde unter Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von Bioxazolin **1a** (5.0 g, 22.2 mmol) und Silbertriflat (6.8 g, 26.6 mmol) in Methylenchlorid (75 ml) Chlormethylpivalat (4.6 ml, 31.2 mmol) gegeben und das Reaktionsgefäß verschlossen. Nach 24 Stunden Rühren unter Lichtausschluß bei 40°C wurde das auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch durch eine Glasfritte filtriert, der Filtrerrückstand mit Methylenchlorid (25 ml) nachgewaschen und das Filtrat aufkonzentriert. Reinigung des Rückstandes durch Säulenchromatographie (4x10 cm, CH₂Cl₂/MeOH 20:1) und anschließende Umkristallisation aus THF (30 ml), Toluol (150 ml) und Pentan (50 ml) ergab das Imidazolium Triflat **2a** (6.85 g, 80%).

$[\alpha]_D^{20} = +55.0$ (c 1.0, CH₂Cl₂); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.73 (s, 1H, NCHN), 5.07 (dd, $J = 7.9, 9.0$ Hz, 2H, CH₂), 4.98-4.93 (m, 2H, CHCH₂), 4.83 (dd, $J = 4.1, 9.0$ Hz, 2H, CH₂), 2.33 (m, 2H, CHCH₃), 1.03 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, CH₃), 0.99 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 125.6 (NCO), 120.6 (q, $J = 320$ Hz, CF₃), 116.3 (NCHN), 79.1 (CH₂), 63.9 (CHCH₂), 31.1 (CHCH₃), 17.6 (CH₃), 16.7 (CH₃); ¹⁹F-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ -78.7 (CF₃).

Beispiel 2

Darstellung von Imidazolium Triflat 2b

In einem ausgeheizten und argonierten Schlenkgefäß wurde unter Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von Bioxazolin **1b** (425

mg, 1.7 mmol) und Silbertriflat (518 mg, 2.0 mmol) in Methylenchlorid (15 ml) Chlormethylpivalat (0.35 ml, 2.4 mmol) gegeben und das Reaktionsgefäß verschlossen. Nach 8 Stunden Rühren unter Lichtausschluß bei 40°C wurde das auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch durch eine Glasfritte filtriert, der Filtrerrückstand mit Methylenchlorid (10 ml) nachgewaschen und das Filtrat aufkonzentriert. Reinigung des Rückstandes durch Säulenchromatographie (2.5x10 cm, CH₂Cl₂/MeOH 20:1) und anschließende Umkristallisation aus THF (5 ml), Toluol (20 ml) und Pentan (5 ml) ergab das Imidazolium Triflat **2b** (521 mg, 75%).

$[\alpha]^{20}_D = +69.5$ (c 1.0, CH₂Cl₂); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.61 (s, 1H, NCHN), 5.07 (dd, *J* = 7.9, 9.3 Hz, 2H, CH₂), 4.92 (dd, *J* = 3.3, 9.4 Hz, 2H, CH₂), 4.83 (dd, *J* = 3.2, 7.8 Hz, 2H, CH), 1.08 (s, 18H, CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 125.9 (NCO), 120.6 (q, *J* = 320 Hz, CF₃), 117.0 (NCH), 78.8 (CH₂), 68.2 (CH), 34.1 (CCH₃), 25.3 (CH₃); ¹⁹F-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ -78.6 (CF₃).

Beispiel 3

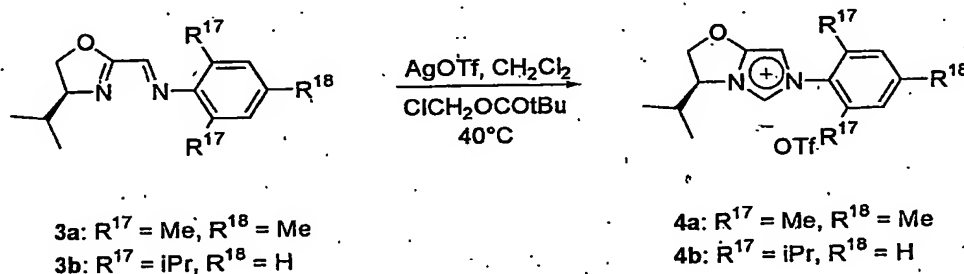
Darstellung von Imidazolium Triflat **2c**

In einem ausgeheizten und argonierten Schlenkgefäß wurde unter Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von Bioxazolin **1c** (1.2 g, 4.1 mmol) und Silbertriflat (2.6 g, 10.3 mmol) in Methylenchlorid (20 ml) Chlormethylpivalat (0.85 ml, 5.8 mmol) gegeben und das Reaktionsgefäß verschlossen. Nach 15 Stunden Rühren unter Lichtausschluß bei 40°C wurde das auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch durch eine Glasfritte filtriert, der Filtrerrückstand mit Methylenchlorid (10 ml) nachgewaschen und das Filtrat aufkonzentriert. Reinigung des Rückstandes durch zweimalige Säulenchromatographie (3x10 cm, CH₂Cl₂/MeOH 20:1) ergab das Imidazolium Triflat **2c** (430 mg, 23%).

$[\alpha]^{20}_D = +226.3$ (c 0.8, CH₂Cl₂); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.72 (s, 1H, NCHN), 7.42-7.31 (m, 10H, CH_{ar}), 6.05 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, CHPh), 5.41 (dd, *J* = 7.9, 8.9 Hz, 2H, CH₂), 4.90 (dd, *J* = 6.6, 9.0 Hz, 2H, CH₂); ¹³C-

NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 133.4(C), 130.3 (CH), 129.8 (CH), 127.1 (CH), 126.6 (NCO), 120.6 (q, $J = 320$ Hz, CF_3), 114.9 (NCHN), 84.1 (CH_2), 62.2 (CHPh); ^{19}F -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ -78.6 (CF_3).

Umsetzung von Imin-oxazolinen **3** in die entsprechenden Imidazolium Triflate **4** gemäß der nachfolgenden Gleichung.



Beispiel 4

Darstellung von Imidazolium Triflat **4a**

In einem ausgeheizten und argonierten Schlenkgefäß wurde unter Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von Iminoxazolin **3a** (330 mg, 1.3 mmol) und Silbertriflat (395 mg, 1.5 mmol) in Methylenchlorid (10 ml) Chlormethylpivalat (0.27 ml, 1.8 mmol) gegeben und das Reaktionsgefäß verschlossen. Nach 16 Stunden Rühren unter Lichtausschluß bei 40°C wurde das auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch durch eine Glasfritte filtriert, der Filtrerrückstand mit Methylenchlorid (10 ml) nachgewaschen und das Filtrat aufkonzentriert. Reinigung des Rückstandes durch zweimalige Säulenchromatographie (2x10 cm, CH_2Cl_2 bis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 15:1) ergab das Imidazolium Triflat **4a** (432 mg, 80%).

$[\alpha]_D^{20} = +19.5$ (c 0.9, CHCl_3); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.81 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H, NCHN), 7.02 (s, 1H, CH_{ar}), 7.00 (s, 1H, CH_{ar}), 6.29 (d, $J = 1.4$ Hz, NCHC), 5.42-5.39 (m, 1H, CHCH_2), 5.29 (t, $J = 8.7$ Hz, 1H, CH_2), 4.99 (dd, $J = 3.7, 9.2$ Hz, 1H, CH_2), 2.54-2.47 (m, 1H, CHCH_3), 2.35 (s, 3H, CH_3), 2.16 (s, 3H, CH_3), 2.07 (s, 3H, CH_3), 1.04 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H, CHCH_3), 0.98

(d, $J = 6.9$ Hz, 3H, CHCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 151.3 (C), 141.4 (C), 135.0 (C), 133.8 (C), 131.5 (C), 130.0 (CH_{ar}), 129.5 (CH_{ar}), 127.8 (NCHN), 120.6 (q, $J = 320$ Hz, CF₃), 95.4 (NCHC), 79.6 (CH₂), 63.1 (CHCH₂), 31.1 (CHCH₃), 21.1 (CH₃), 17.4 (CH₃), 17.2 (CH₃), 17.0 (CH₃), 16.2 (CH₃); ¹⁹F-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ -78.7 (CF₃).

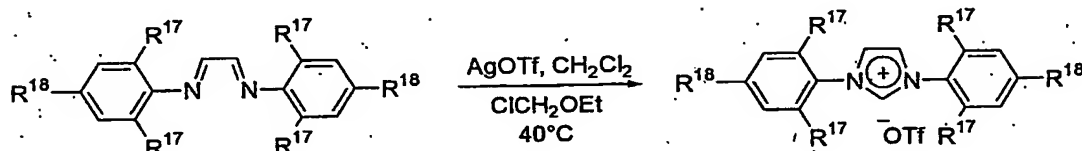
Beispiel 5

Darstellung von Imidazolium Triflat **4b**

In einem ausgeheizten und argonierten Schlenkgefäß wurde unter Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von Imin-oxazolin **3b** (600 mg, 2.0 mmol) und Silbertriflat (617 mg, 2.4 mmol) in Methylenchlorid (17 ml) Chlormethylpivalat (0.42 ml, 2.8 mmol) gegeben und das Reaktionsgefäß verschlossen. Nach 16 Stunden Rühren unter Lichtausschluß bei 40°C wurde das auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch durch eine Glasfritte filtriert, der Filterrückstand mit Methylenchlorid (10 ml) nachgewaschen und das Filtrat aufkonzentriert. Reinigung des Rückstandes durch zweimalige Säulenchromatographie (2.5x10 cm, CH₂Cl₂ bis CH₂Cl₂/MeOH 15:1) ergab das Imidazolium Triflat **4b** (771 mg, 83%).

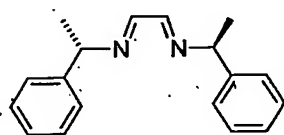
$[\alpha]_D^{20} = +23.8$ (c 0.9, CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.86 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H, NCHN), 7.55-7.51 (m, 1H, CH_{ar}), 7.33-7.27 (m, 2H, CH_{ar}), 6.33 (d, $J = 1.5$ Hz, NCHC), 5.47-5.43 (m, 1H, CHCH₂), 5.33 (t, $J = 8.7$ Hz, 1H, CH₂), 5.02 (dd, $J = 3.6, 9.2$ Hz, 1H, CH₂), 2.58-2.51 (m, 2H, CHCH₃), 2.32 (sept, $J = 6.9$ Hz, 1H, CHCH₃), 1.26 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH₃), 1.21 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH₃), 1.19 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH₃), 1.17 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH₃), 1.04 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H, CH₃), 0.98 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 151.2 (C), 146.1 (C), 145.0 (C), 132.0 (CH_{ar}), 130.9 (C), 128.4 (NCHN), 125.0 (CH_{ar}), 124.3 (CH_{ar}), 120.6 (q, $J = 320$ Hz, CF₃), 96.7 (NCHC), 79.7 (CH₂), 63.2 (CHCH₂), 31.2 (CH), 28.8 (CH), 28.5 (CH), 24.5 (CH₃), 24.5 (CH₃), 23.9 (CH₃), 23.8 (CH₃), 17.3 (CH₃), 16.1 (CH₃); ¹⁹F-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ -78.7 (CF₃).

Umsetzung von Bisiminen 5 in die entsprechenden Imidazolium Triflate 6 gemäß der nachfolgenden Gleichungen.

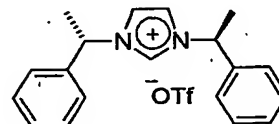
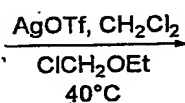


5a: $R^{17} = \text{Me}, R^{18} = \text{Me}$
 5b: $R^{17} = \text{iPr}, R^{18} = \text{H}$

6a: $R^{17} = \text{Me}, R^{18} = \text{Me}$
 6b: $R^{17} = \text{iPr}, R^{18} = \text{H}$



5c



6c

Beispiel 6

Darstellung von 1,3-Bis-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazolium Triflat (6a)

In einem ausgeheizten und argonierten Schlenkgefäß wurde unter Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von Bisimin 5a (100 mg, 0.34 mmol) und Silbertriflat (105 mg, 0.41 mmol) in Methylenchlorid (2 ml) Chlormethylethylether (0.047 ml, 0.48 mmol) gegeben und das Reaktionsgefäß verschlossen. Nach 16 Stunden Rühren unter Lichtausschluß bei 40°C wurde das auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch durch eine Glasfritte filtriert, der Filtrerrückstand mit Methylenchlorid (2 ml) nachgewaschen und das Filtrat aufkonzentriert. Reinigung des Rückstands durch Umkristallisation aus Toluol ergab das Imidazolium Triflat 6a (129 mg, 83%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.20 (t, $J = 1.4$ Hz, 1H, NCHN), 7.56 (d, $J = 1.4$ Hz, 2H, NCHCHN), 7.03 (s, 4H, CH_{ar}), 2.35 (s, 6H, p- CH_3), 2.11 (s, 12H, o- CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 141.5 (C), 137.9 (NCHN), 134.0 (C), 130.4 (C), 129.9 (CH_{ar}), 124.9 (NCHCHN), 120.4 (q, $J = 321$

Hz, CF₃), 21.1 (p-CH₃), 17.2 (o-CH₃); ¹⁹F-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ -78.9 (CF₃).

Beispiel 7

Darstellung von 1,3-Bis-(2,6-diisopropyl-phenyl)-imidazolium Triflat (**6b**)

In einem ausgeheizten und argonierten Schlenkgefäß wurde unter Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von Bisimin **5b** (100 mg, 0.27 mmol) und Silbertriflat (82 mg, 0.32 mmol) in Methylenchlorid (1.5 ml) Chlormethylethylether (0.036 ml, 0.37 mmol) gegeben und das Reaktionsgefäß verschlossen. Nach 1 Stunde Rühren unter Lichtausschluß bei 40°C wurde das auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch durch eine Glasfritte filtriert, der Filtrerrückstand mit Methylenchlorid (2 ml) nachgewaschen und das Filtrat aufkonzentriert. Reinigung des Rückstands durch Umkristallisation aus Toluol ergab das Imidazolium Triflat **6b** (116 mg, 81%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.13 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H, NCHN), 7.79 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H, NCHCHN), 7.57 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.34 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H, CH_{ar}), 2.40 (sept, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH), 1.26 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.20 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 144.9 (C), 138.2 (NCHN), 132.1 (CH_{ar}), 129.7 (C), 126.3 (NCHCHN), 124.7 (CH_{ar}), 120.5 (q, *J* = 321 Hz, CF₃), 29.1 (CH), 24.2 (CH₃), 23.8 (CH₃); ¹⁹F-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ -78.9 (CF₃).

Beispiel 8

Darstellung von (S,S)-1,3-Bis-(1-phenyl-ethyl)-imidazolium Triflat (**6c**)

In einem ausgeheizten und argonierten Schlenkgefäß wurde unter Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von Bisimin **5c** (2.6 g, 10.0 mmol) und Silbertriflat (3.1 g, 12.0 mmol) in Methylenchlorid (20 ml) Chlormethylethylether (1.4 ml, 14.0 mmol) bei 0°C gegeben und das Reaktionsgefäß verschlossen. Nach 1 Stunde Rühren unter Lichtausschluß bei 40°C wurde das auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch

durch eine Glasfritte filtriert, der Filtrerrückstand mit Methylenchlorid (20 ml) nachgewaschen und das Filtrat aufkonzentriert. Reinigung des Rückstandes durch Säulenchromatographie (3.5x12 cm, CH₂Cl₂ bis CH₂Cl₂/MeOH 15:1) ergab das Imidazolium Triflat **6c** (3.5 g, 81%):

$[\alpha]_D^{20} = -21.5$ (c: 1.1, CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.51 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H, NCHN), 7.41-7.35 (m, 10H, CH_{ar}), 7.20 (d, $J = 1.7$ Hz, 2H, NCHCHN), 5.77 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH), 1.95 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 137.6 (C), 134.6 (NCHN), 129.4 (CH_{ar}, CH_{ar}), 126.9 (CH_{ar}), 120.8 (NCHCHN), 120.7 (q, $J = 320$ Hz, CF₃), 60.2 (CH), 20.8 (CH₃); ¹⁹F-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ -78.5 (CF₃).

Vergleichsbeispiel 1

Die Synthese des Chlorids von Imidazoliumsalz **6a** wurde in der Literatur mit einer Ausbeute von 40% nach einer Reaktionsdauer von fünf Tagen beschrieben. (A. J. Arduengo, III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, Tetrahedron (1999) 55, 14523.)

Vergleichsbeispiel 2

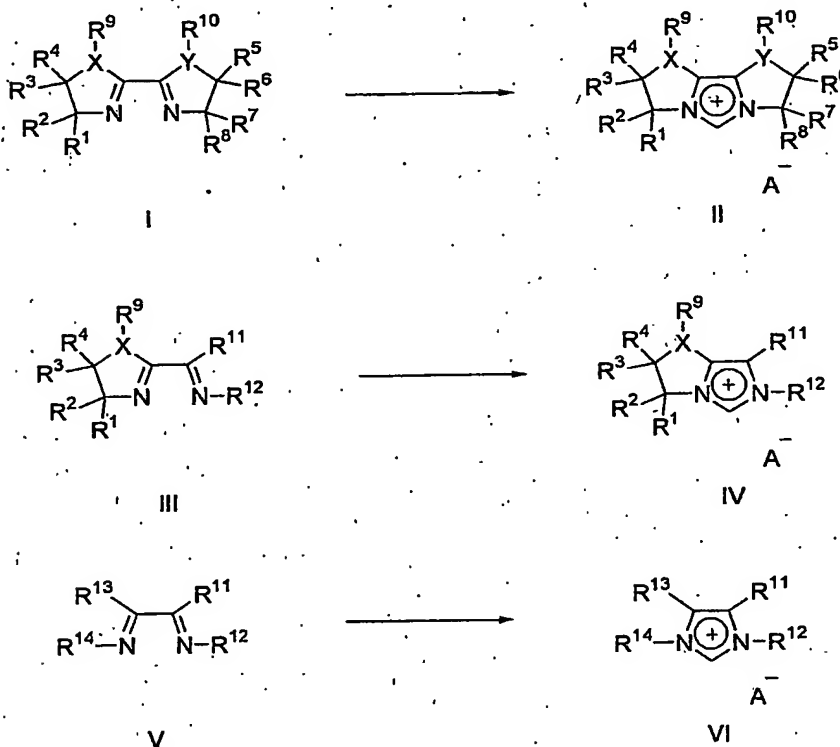
Die Synthese des Chlorids von Imidazoliumsalz **6b** wurde in der Literatur mit einer Ausbeute von 47% nach einer Reaktionsdauer von 16 Stunden beschrieben. (A. J. Arduengo, III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, Tetrahedron (1999) 55, 14523.)

Vergleichsbeispiel 3

Die angestrebte Synthese des Chlorids von Imidazoliumsalz **2a**, **2b** und **2c** nach der in der Literatur (A. J. Arduengo, III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, Tetrahedron (1999) 55, 14523.) für Bisimine beschriebenen Vorschrift ergab ein komplexes Gemisch von mehreren Produkten.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Imidazoliumsalzen der allgemeinen Formeln II, IV und VI umfassend die Umsetzung der entsprechenden Substrate I, III und V,



worin

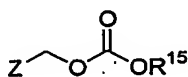
R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ gleich oder verschieden sind und gesättigte oder ungesättigte, geradkettige, verzweigte oder zyklische, unsubstituierte oder substituierte C₁₋₁₀-Alkyl-, C₂₋₅-Alkenyl-, C₂₋₅-Alkynyl-, C₇₋₁₉-Aralkyl- oder C₆₋₁₄-Arylreste bedeuten, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ und R¹³ auch für Wasserstoff stehen können oder gemeinsam anellierte, substituierte oder unsubstituierte Reste mit 3-7 Kohlenstoffatomen bilden, R¹¹ und R¹³ auch ein -OR⁵, -SR⁵ oder -NR⁵R⁶ Rest sein kann, wobei R⁵ und

R^6 die vorstehend angegebene Bedeutung hat, einer der Reste R^1 , R^2 , R^7 , R^8 , R^{12} und R^{14} auch ein Linker L zu einer weiteren Imidazoli-umsatz der Formel II, IV oder VI sein kann,

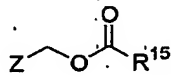
X für Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder Kohlenstoff steht, wobei R^9 entfällt, wenn X Sauerstoff oder Schwefel bedeutet, Y für Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder Kohlenstoff steht, wobei R^{10} entfällt, wenn Y Sauerstoff oder Schwefel bedeutet, und

A für ein ein- oder mehrwertiges, organisches oder anorganisches Anion oder ein Metallkomplex-Ion steht,

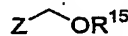
mit einer Kombination aus einem Alkylierungsmittel der allgemeinen Formel VII, VIII oder IX



VII



VIII



IX

worin Z für eine Abgangsgruppe steht und R^{15} dieselbe Bedeutung wie R^3 hat, und einem Metallsalz der allgemeinen Formel



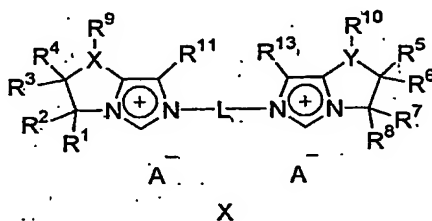
worin M für ein ein- oder mehrwertiges Metallkation, eine Tetraorganammoniumverbindung oder einen Triorganosilylrest steht, und A die vorstehend für A^- angegebene Bedeutung hat, als Promoter der Reaktion.

- Verfahren nach Anspruch 1, wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} gleich oder verschieden sind und gesättigte oder ungesättigte, geradkettige, verzweigte oder zyklische, unsubstituierte oder substituierte C_{1-6} -Alkyl-, C_{2-4} -Alkenyl-, C_{2-4} -Alkynyl-, C_{7-10} -Aralkyl-, oder Phenylreste bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das ein- oder mehrwertige, organische oder anorganische Anion A^- in den allgemeinen Formeln II, IV und VI ein Sulfat-, Halogenid-, Pseudohalogenid-, Borat-, Phosphat- oder Metallkomplex-Ion oder ein gegebenenfalls halogeniertes Sulfonat-, Carboxylat- oder Acetylacetonat-Ion ist und insbesondere A^- für ein Triflat-, Mesylat-, Tosylat-, Nonaflat-, Tresylat-, Benzolsulfonat-, Brosylat-, Nosylat-, Fluorsulfonat-, Tetraphenylborat-, Tetraakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat(BARF)-, Tetrafluoroborat-, Hexafluorophosphat-, Hexafluoroantimonat-, Acetat-, Trifluoracetat-, Perchlorat-, Tetracarbonylcobaltat- oder Hexafluoroferrat(III)-Ion steht.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei A^- in den allgemeinen Formeln II, IV und VI für ein Triflat-Ion steht.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$ und R^{15} Reste darstellen, die durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Amin-, Nitro-, Nitril-, Isonitril-, Ether-, Alkohol-, Aldehyd-, oder Ketongruppen, Carbonsäurederivate, insbesondere Ester oder Amide, halogenierte, insbesondere fluorierte oder perfluorierte Kohlenwasserstoff-Reste, Kohlenhydrat-, Phosphan-, Phosphanoxid-, Phosphansulfid-, Phosphol-Reste, Phosphitderivate, aliphatische oder aromatische Sulfonsäurederivate, deren Salze, Ester oder Amide, Silylfunktionen, Borylgruppen oder heterozyklische Substituenten substituiert sein können.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei einer der Reste $R^1, R^2, R^7, R^8, R^{12}$ und R^{14} durch ein Azoliumsalz oder einen Pyridinring substituiert ist.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-6, wobei die Abgangsgruppe Z ein Halogenid, Pseudohalogenid oder Carboxylat ist und insbesondere ein Alkylierungsmittel der allgemeinen Formel VII, VIII oder IX eingesetzt wird, worin Z für ein Halogenid steht, und R^{15} einen unsubstituierten oder substituierten Phenyl-, Benzyl- oder C_1 - C_4 -Alkylrest darstellt, der jeweils einen oder mehrere Substituenten, insbesondere Ether-, Ester- oder Silylsubstituenten enthalten kann.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei als Alkylierungsmittel Chlormethylpivalat, Chlormethylbutyrat, Chlormethylethylether, (2-Methoxyethoxy)-methylchlorid oder (2-Chlormethoxyethyl)-trimethylsilan und insbesondere Chlormethylpivalat verwendet wird.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-8, wobei das ein- oder mehrwertige Metallkation M ein Silber(I), Alkali- und Erdalkalimetall-, Lanthanid-, Blei(II)-, Quecksilber(II)-, Cadmium(II)-, Thallium(I)-, Kupfer(II)-, Zink(II)- oder Aluminium(III)-Ion ist, die Tetraorganoammoniumverbindung Tetraalkylammoniumverbindung ist und der Triorganosilylrest ein Trialkylsilylrest ist.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-9, wobei ein Metallsalz der allgemeinen Formel MA verwendet wird, worin M für Silber(I) steht und A die in Anspruch 3 oder 4 angegebene Bedeutung hat.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-10, wobei einer der Reste R^1 , R^2 , R^7 , R^8 , R^{12} und R^{14} ein Linker L zu einem weiteren Imidazoliumsalz der Formel II, IV oder VI darstellt, L insbesondere ein C_{1-4} Alkyl-, C_{5-12} Cycloalkyl-, C_{6-12} Aryl- oder C_{6-12} Heteroarylenrest ist, der gegebenenfalls substituiert oder durch ein

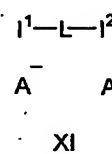
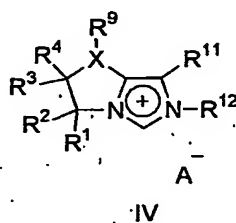
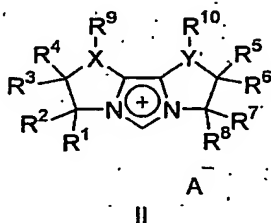
Heteroatom oder einen zyklischen Rest unterbrochen sein kann, und besonders bevorzugt das Imidazoliumsalz die allgemeine Formel X



aufweist, worin die Variablen die in Ansprüchen 1-5 angegebene Bedeutung haben.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-11, dadurch gekennzeichnet, dass Alkylierungsmittel und Metallsalz in mindestens stöchiometrischer Menge bezogen auf das jeweilige Substrat eingesetzt werden.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass ein vorab hergestelltes Reagenz aus Metallsalz und Alkylierungsmittel wie in Anspruch 1 definiert, insbesondere ein Reagenz aus einem Alkylierungsmittel wie in Anspruch 7 oder 8 definiert und einem Metallsalz wie in Anspruch 9 oder 10 definiert, eingesetzt wird.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-13, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der Substrate in einem organischen Lösungsmittel erfolgt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das organische Lösungsmittel Aceton, Diethylether, Methyltertbutylether, Petrolether, Acetonitril, Propionitril, Ethylacetat, Benzol, Toluol, Xylol, Benzin, 1,2-Dichlor-ethan, Chloroform oder Methylenechlorid und insbesondere Methylenechlorid ist.

16. Verbindungen der allgemeinen Formeln II, IV und XI



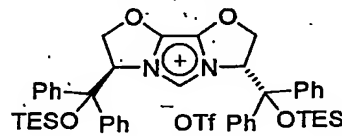
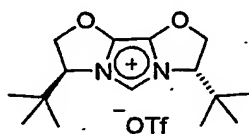
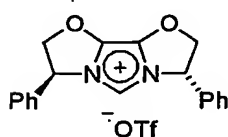
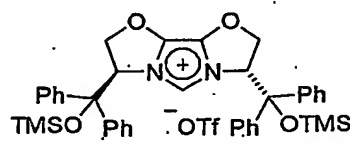
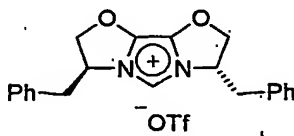
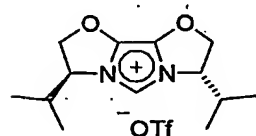
worin

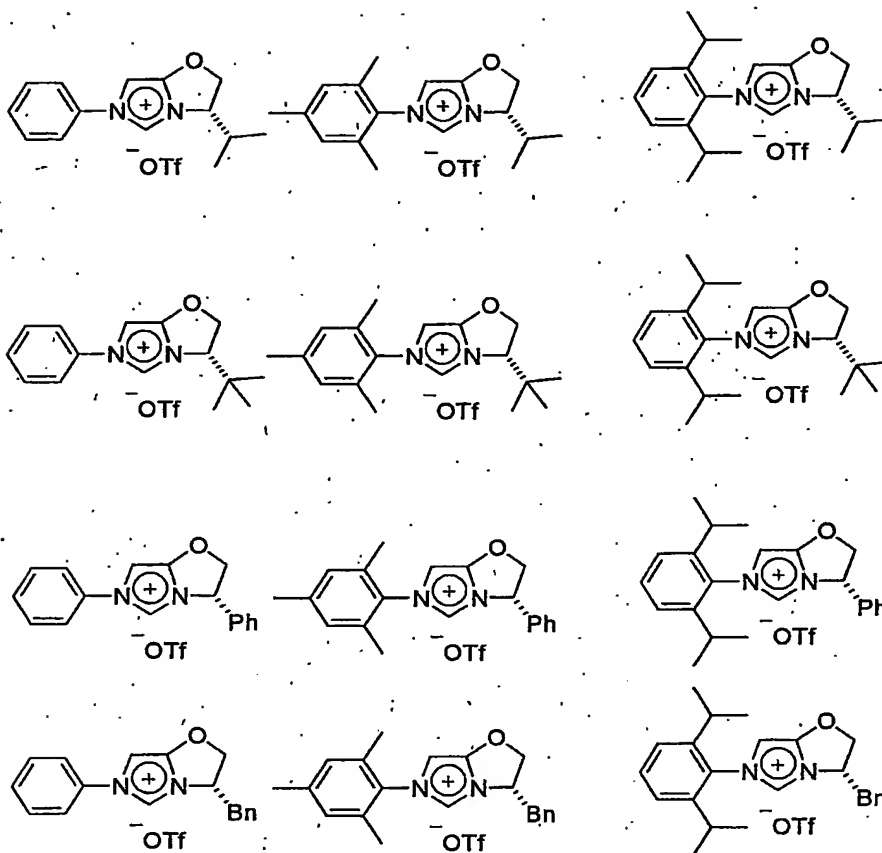
I^1 und I^2 gleiche oder verschiedene Imidazoliumsalze der Formeln II, IV und VI sind, die an der Position der Reste R^1 , R^2 , R^7 , R^8 , R^{12} oder R^{14} mit L verknüpft sind, mit der Massgabe dass nicht I^1 und I^2 beide ein Imidazoliumsalz der Formeln VI sind,

das Imidazoliumsalz der Formel VI, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , X, Y, L und A^- die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

17. Verbindungen nach Anspruch 16, wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , X, Y, L und A^- die in den Ansprüchen 2 bis 6 und 11 angegebene Bedeutung haben.

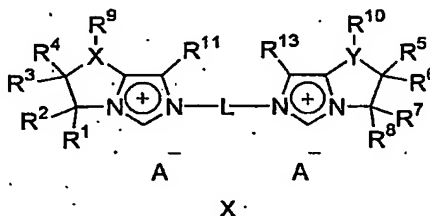
18. Verbindungen nach den Ansprüchen 16 bis 17 mit den folgenden Strukturformeln:





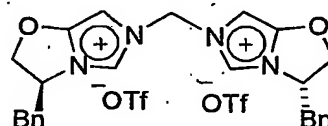
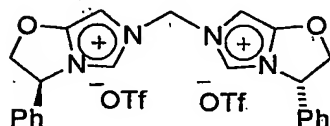
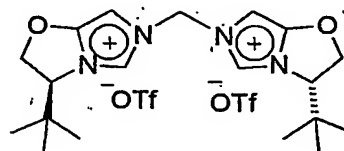
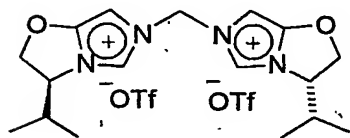
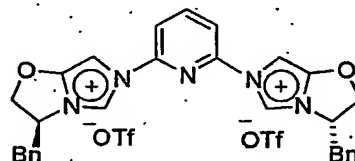
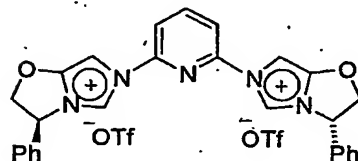
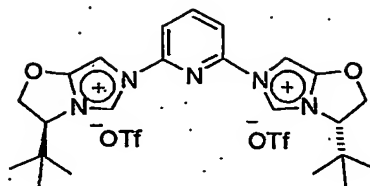
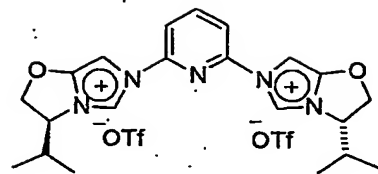
wobei OTf Trifluormethansulfonat (Triflat), Ph Phenyl, TMS Trimethylsilyl, TES Triethylsilyl und Bn Benzyl bedeutet.

19. Verbindungen nach Anspruch 16 oder 17, die eine Verbindung der Formel X



ist, wobei alle Variablen die in Anspruch 16 oder 17 angegebene Bedeutung haben.

20. Verbindungen nach Anspruch 19 mit den folgenden Strukturformeln:



wobei OTf Trifluormethansulfonat (Triflat), Ph Phenyl, und Bn Benzyl bedeutet.

21. Verbindungen nach Anspruch 18 oder 20 mit Tetrafluoroborat, Mesylat, Tosylat, Nonaflat oder Hexafluoroantimonat anstatt Triflat als Gegenanion.
22. Verwendung von Verbindungen gemäss der Ansprüche 16 bis 21 zur Herstellung von Katalysatoren in Form von Metallkomplexen N-heterozyklischer Carbene.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.